

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-16705

(43)公開日 平成11年(1999)1月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>H 01 C 7/02  
7/13  
H 02 H 9/02

識別記号

F I

H 01 C 7/02  
7/13  
H 02 H 9/02

B

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平9-162446

(22)出願日

平成9年(1997)6月19日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社  
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 吉沢 利之

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号  
富士電機株式会社内

(72)発明者 萩野 正明

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号  
富士電機株式会社内

(72)発明者 鈴木 卓弥

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号  
富士電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 篠部 正治

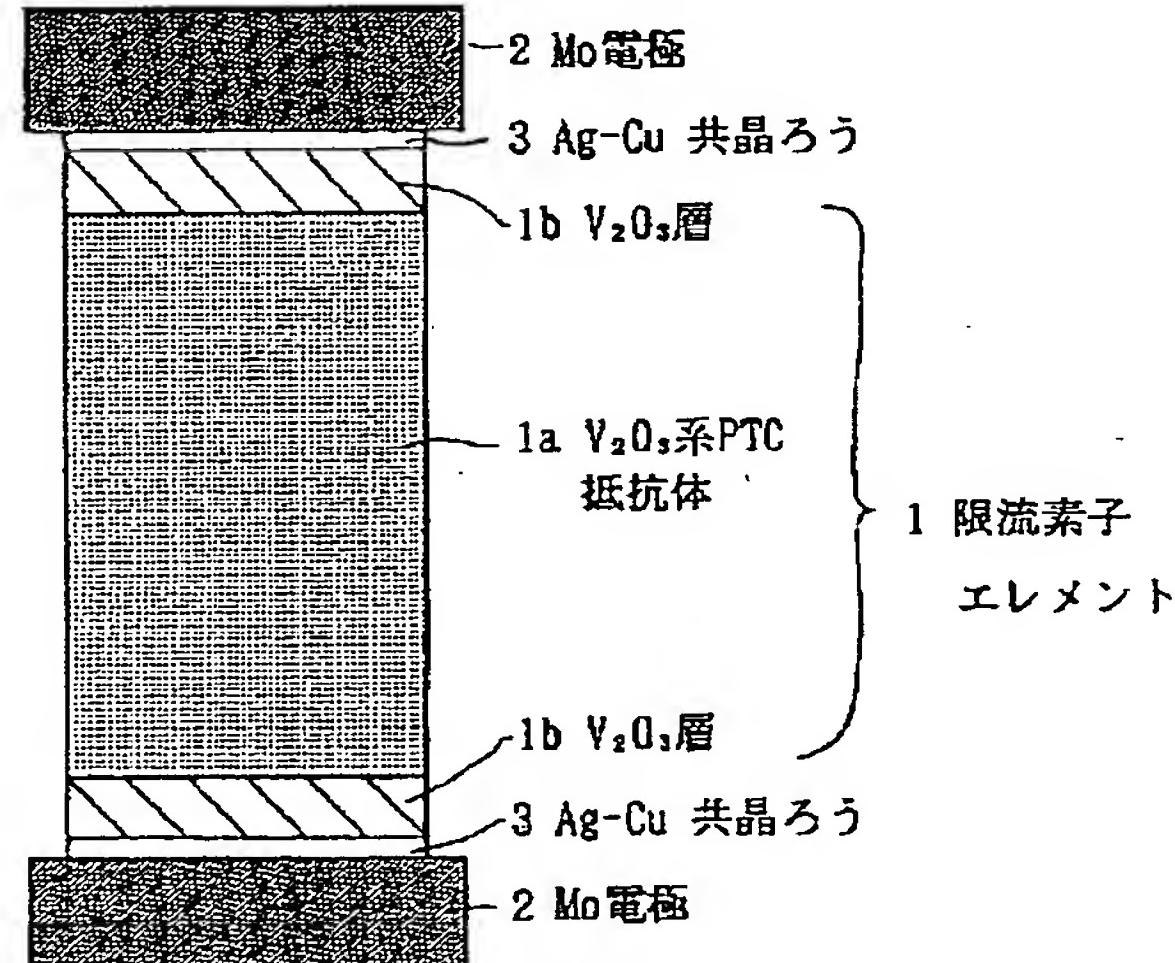
最終頁に続く

(54)【発明の名称】限流素子

(57)【要約】

【課題】酸化バナジウム系セラミックスからなる限流素子の転移時の収縮と電極の熱膨張との差による応力を緩和し、通電や熱サイクルの繰り返し時に起きる電極の剥離等を防止する。

【解決手段】 $(V_{1-x} A_x)_2 O_3$  PTC抵抗体1aの端面に、元素Aを含まない $V_2 O_3$ 層1bを0.1~2.5mmの厚さに形成し、Ag-Cu共晶ろう3でMo電極2をろう付けする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化バナジウム系セラミックス( $V_{1-x}A_x)_2O_3$  [Aはアルミニウム、クロム、スカンジウムまたはランタノイドから選ばれた少なくとも1種の元素で、 $0.001 \leq x \leq 0.30$ ] からなり、正の抵抗温度特性を有するPTC抵抗体を用いた限流素子において、PTC抵抗体と電極との接合端面に元素Aを含まない酸化バナジウム層を有することを特徴とする限流素子。

【請求項2】元素Aを含まない酸化バナジウム層の厚さが、 $0.1 \sim 2.5\text{ mm}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の限流素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、正の抵抗温度係数を持つ酸化バナジウム系[ $(V_{1-x}A_x)_2O_3$  Aはアルミニウム、クロム、スカンジウムまたはランタノイドから選ばれた少なくとも1種の元素] PTC抵抗体(以下 $V_2O_3$ 系PTC抵抗体と略す)を用いる限流素子に係り、特に長期にわたる信頼性に優れる限流素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、低圧配電系統においても大容量化が進展し、それに伴い負荷が短絡した際に流れる過電流も大電流化しており、ブレーカについても高遮断容量化が望まれている。このような技術動向に対応して、大電流、大電力用の過電流保護素子として酸化バナジウム系セラミックスを主成分とする $V_2O_3$ 系PTC抵抗体を用いる限流素子の利用が期待されている。

【0003】 $V_2O_3$ 系PTC抵抗体は $100^\circ C \sim 200^\circ C$ の間で金属から絶縁物に転移する性質(M-I転移)を有しており、室温付近では比抵抗が $10^{-3}\Omega \cdot cm$ と小さいが、室温から $100^\circ C \sim 150^\circ C$ にかけてゆるやかに増加し、 $150^\circ C$ 付近で2桁程度急激に増大し(この急増する温度を転移温度と称する)、 $150^\circ C \sim 200^\circ C$ においてピークとなり、それ以上の温度では低下する性質を有する。

【0004】このような性質を有する $V_2O_3$ 系PTC抵抗体は過電流が流れた際のジュール熱により温度が上昇し、抵抗値が増大することを利用して、その抵抗増大により過電流を限流することができる。そのため、これに電極を接合して限流素子として用いられる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 $V_2O_3$ 系PTC抵抗体のPTC現象は、転移時のバンド構造の変化により比抵抗が急増するものである。そしてこのバンド構造の変化に伴い、c軸が $0.6\%$ 収縮するのに対して、a軸は $1.0\%$ 膨張するため、 $V_2O_3$ 系PTC抵抗体の熱膨張係数は、M-I転移時に負の膨張を示すという非直線的な変化となっている。その様子を図2に示す。縦軸は

熱膨張率( $\Delta L/L$ )、横軸は温度である。

【0006】限流素子とする際に接合する電極材料としては、熱膨張係数が似ているモリブデンや銅等が用いられる。しかし、これらの金属の熱膨張は、ほぼ直線的であるため、PTC抵抗体の転移時に熱膨張係数が大きく異なってしまい、電極接合面に大きな応力がかかって電極の変形や、甚だしい場合には電極の剥離を引き起こすことがある。

【0007】本発明は上述の問題点を解決するためになされ、その目的は $V_2O_3$ 系PTC抵抗体を用いた限流素子における熱膨張係数差による応力を緩和し、電極の剥離等を防止して、長期信頼性に優れる限流素子を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題解決のため本発明は、バナジウム系セラミックス( $V_{1-x}A_x)_2O_3$  [Aはアルミニウム、クロム、スカンジウムまたはランタノイドから選ばれた少なくとも1種の元素で、 $0.01 \leq x \leq 0.30$ ] からなり、正の抵抗温度特性を有するPTC抵抗体を用いた限流素子において、PTC抵抗体と電極との接合端面に元素Aを含まない酸化バナジウム層を有するものとする。

【0009】そのような限流素子とすれば、元素Aを含まない $V_2O_3$ 層は転移をしないので、熱膨張係数の変化は直線的となり、 $(V_{1-x}A_x)_2O_3$ 系PTC抵抗体の転移時の負の膨張の影響が緩和されて、電極接合部近傍での応力が低減され、電極の剥離等を防止することができる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】次にこの発明の実施の形態を実施例に基づいて説明する。

【実施例1】図1は、本発明の実施例にかかる限流素子の断面図である。図1において、1は限流素子エレメントであり、1aはPTC特性を有する例えば組成が( $V_{0.9955}Cr_{0.0035}$ ) $_2O_3$ の $V_2O_3$ 系PTC抵抗体であり、1bはCrを含有しない $V_2O_3$ 層である。 $V_2O_3$ 系PTC抵抗体1aの寸法は $\phi 1.2 \times 2.0\text{ mm}$ であり、 $V_2O_3$ 層1bの厚さは $1\text{ mm}$ である。2は $\phi 1.5 \times 5\text{ mm}$ のモリブデン(Mo)電極であり、限流素子エレメント1とはAg-Cu共晶ろう3でろう付けされている。2は、銅(Cu)電極でもよい。

【0011】 $V_2O_3$ 層1bの厚さは $0.1 \sim 2.5\text{ mm}$ の間がよい。なぜならば、 $0.1\text{ mm}$ 未満では $V_2O_3$ 系PTC抵抗体1aの非線形の熱膨張を緩和する緩和層としての効果が十分でなくなり、一方 $2.5\text{ mm}$ より厚くすると、限流素子としてのPTC特性が低下してしまうからである。この限流素子の製造方法は以下の手順でおこなっている。

(1)  $V_2O_5$ または $V_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 粉末を、焼成後の組成が( $V_{0.9955}Cr_{0.0035}$ ) $_2O_3$

$V_2O_3 + Fe$  5 wt% および  $V_2O_3 + Fe$  5 wt% となるように配合したものを、それぞれ湿式ボールミルで 12 時間混合粉碎して粉末①および②を得る。

(2) 上記粉末を金型に粉末②、粉末①、粉末②の順に積層したのち、加圧成形し、その成形体を、水素気流中で 1550°C で 1 時間焼成して、限流素子エレメント 1 を得る。

(3) 限流素子エレメント 1 に Ag-Cu 共晶ろう 3 を

介して Mo 電極 2 を、真空中で 750°C × 5 分間の熱処理によりろう付けし、限流素子とする。

【0012】このようにして製作した限流素子 A と、  $V_2O_3$  層を有しない従来の限流素子 B での 500A の通電試験結果を表 1 に、また熱サイクル試験 (-50°C ⇄ 200°C、20 サイクル) の試験結果を表 2 に示す。

### 【0013】

【表 1】

試 料	500A 通電試験による電極の剥離数
本実施例の限流素子 A	0 個／10 個
従来の限流素子 B	9 個／10 個

【0014】

【表 2】

試 料	熱サイクル試験による電極の剥離数
本実施例の限流素子 A	0 個／10 個
従来の限流素子 B	5 個／10 個

表 1、2 から明らかなように、従来の限流素子 B では、いずれの試験においても半数以上に電極剥離が見られたのに対して、本発明による限流素子 A では通電試験、熱サイクル試験のいずれにおいても全く電極の剥離が認められなかった。

【0015】特に、  $V_2O_3$  系 PTC 抵抗体 1a の端面に形成する層を  $V_2O_3$  系 PTC 抵抗体 1a と基本的に同じ材料の  $V_2O_3$  としたことによって、  $V_2O_3$  系 PTC 抵抗体 1a との接着強度が強固なものとなった。また、先に述べたように、粉末の調製比を変え、その粉末を層状に積層するだけでよく、焼成等にも余分な工程を必要とせず一度で済むので、製造も容易である。

### 【0016】

【発明の効果】以上説明したようにこの発明によれば、 $(V_{1-x}Ax)_2O_3$  PTC 抵抗体の端面に、元素 A を

有しない  $V_2O_3$  層を形成することにより、PTC 抵抗体の転移時の熱膨張係数差による応力が緩和され、通電加熱などによる急激な転移や転移の繰り返しによる電極の剥離を防止して、長期信頼性の著しく向上した限流素子とすることができます。

### 【図面の簡単な説明】

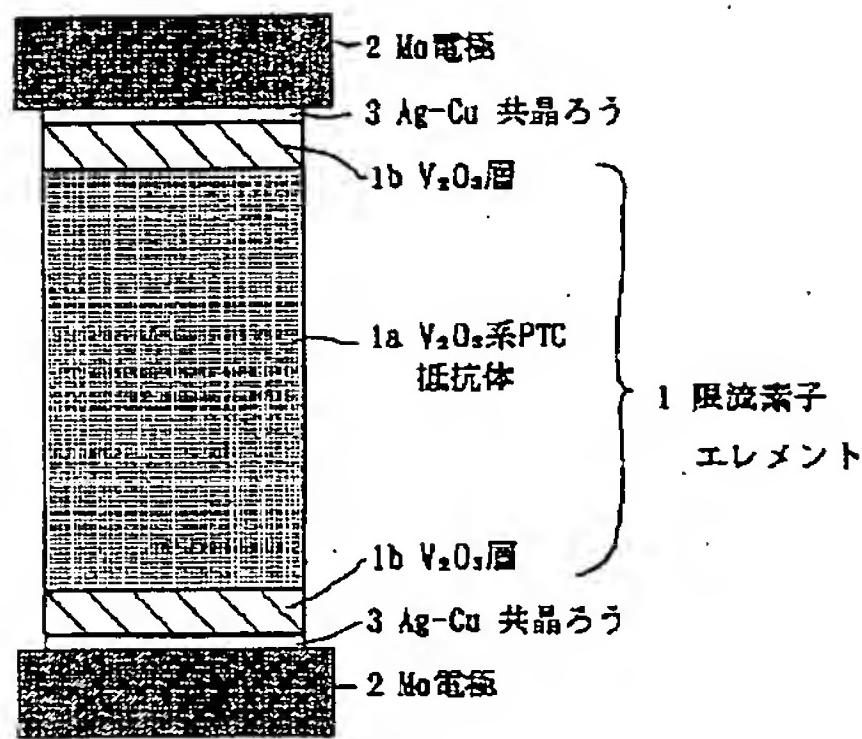
30 【図 1】本発明実施例の限流素子を示す断面図

【図 2】 $V_2O_3$  系 PTC 抵抗体の熱膨張係数の温度特性図

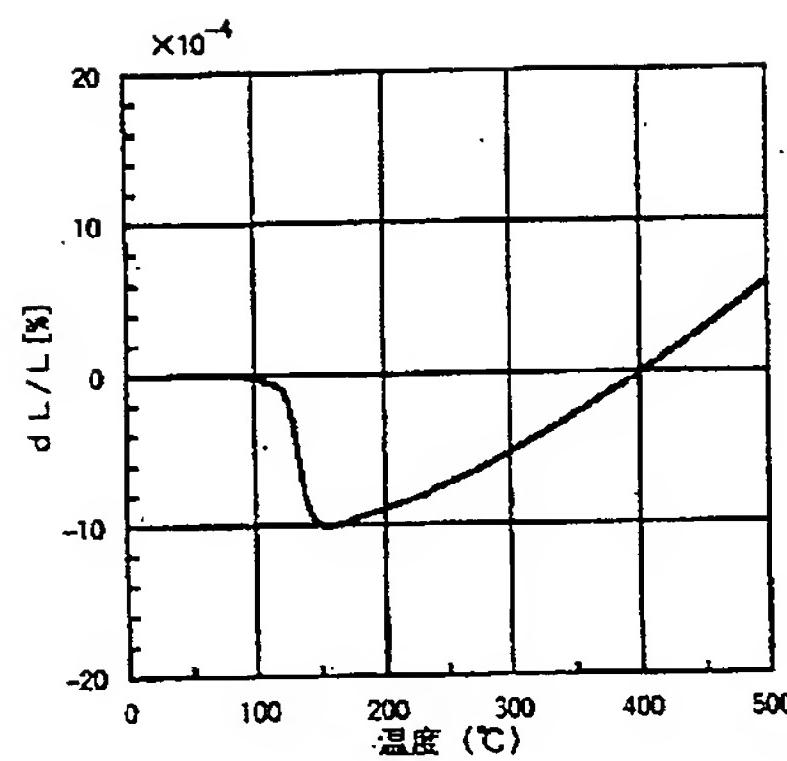
### 【符号の説明】

- 1 限流素子エレメント
- 1a  $V_2O_3$  系 PTC 抵抗体
- 1b  $V_2O_3$  層
- 2 Mo 電極
- 3 Ag-Cu 共晶ろう

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 国原 健二

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号  
富士電機株式会社内

(72)発明者 津田 孝一

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号  
富士電機株式会社内

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-016705  
 (43)Date of publication of application : 22.01.1999

(51)Int.Cl. H01C 7/02  
 H01C 7/13  
 H02H 9/02

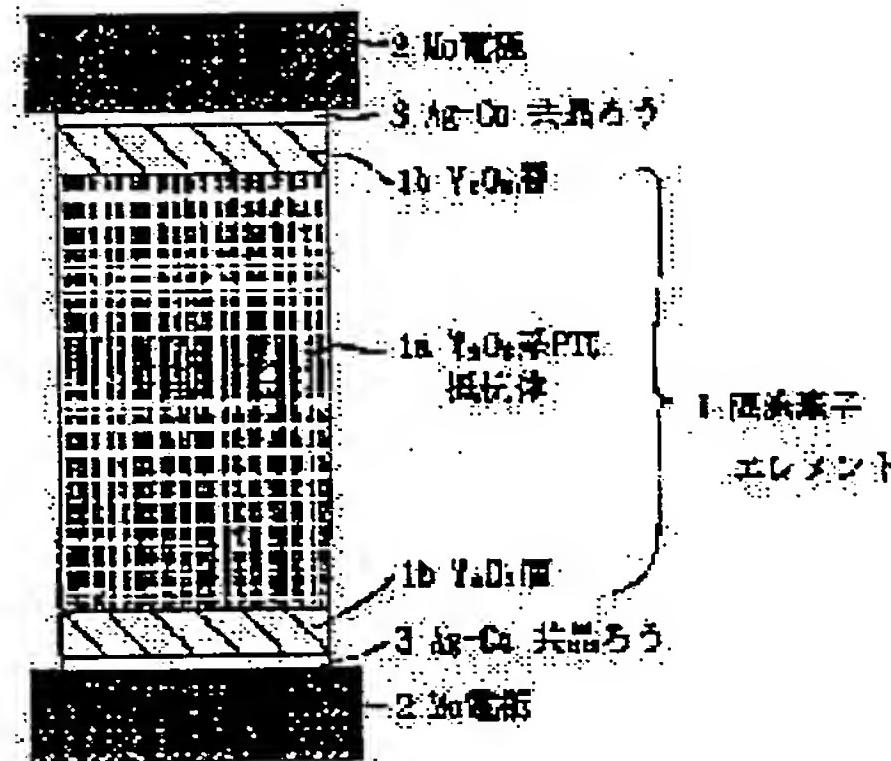
(21)Application number : 09-162446 (71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD  
 (22)Date of filing : 19.06.1997 (72)Inventor : YOSHIZAWA TOSHIYUKI  
 OGINO MASAAKI  
 SUZUKI TAKUYA  
 KUNIHARA KENJI  
 TSUDA KOICHI

## (54) CURRENT-LIMITING ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To avoid exfoliation of electrodes for enhancing the long term reliability of a current-limiting element by forming V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers having no element A on the end faces of (V<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PTC resistor.

**SOLUTION:** Within a current-limiting element 1, a composition having PTC characteristic is provided with a V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> base PTC resistor 1a of (V<sub>0.9965</sub>Cr<sub>0.0035</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers 1b not containing Cr. Mo electrodes and the current-limiting element 1 are brazed with Ag-Cu eutectic brass 3. Furthermore, the thickness of the V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers 1b is specified to be 0.1–2.5 mm. This current-limiting element 1 is manufactured by blending V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, so that the composition after baking step become (V<sub>0.9965</sub>Cr<sub>0.0035</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>5</sub> wt.% and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>5</sub> wt.% to be mixed and crushed respectively by wet ball mills for producing particles (1) and (2). Next, after laminating the particles (2), (1) and (2) in this order in a metallic mold to be pressure-molded, the Mo electrodes 2 are brazed to the current-limiting element 1 produced by baking in hydrogen current.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] Vanadium-oxide system ceramics 2O<sub>3</sub> (V<sub>1-X</sub> AX) [A is a \*\* style component characterized by having the vanadium-oxide layer which does not contain Element A in the junction end face of a PTC resistor and an electrode in the \*\* style component using the PTC resistor which are at least one sort of elements chosen from aluminum, chromium, the scandium, or the lanthanoids, consists of  $0.001 \leq x \leq 0.30$ ], and has a forward resistance temperature characteristic.

[Claim 2] The \*\* style component according to claim 1 characterized by the thickness of the vanadium-oxide layer which does not contain Element A being in the range of 0.1–2.5mm.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the \*\* style component which starts the \*\* style component using a vanadium-oxide system [(V<sub>1-X</sub>A<sub>X</sub>) at least 1 sort as which O<sub>3</sub> A was chosen from aluminum, chromium, scandium, or lanthanoids of 2 Element] PTC resistor (it is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> below it abbreviates to a system PTC resistor) with a forward temperature coefficient of resistance, especially is excellent in the dependability over a long period of time.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** In recent years, the overcurrent which flows when large capacity-ization progresses also in a low voltage power distribution system and a load short-circuits in connection with it is also high-current-ized, and high breaking capacity-ization is desired also about the breaker. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which uses the vanadium-oxide system ceramics as a principal component as an overcurrent protection component for a high current and large power corresponding to such a technical trend Utilization of the \*\* style component using a system PTC resistor is expected.

**[0003]** V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> The system PTC resistor has the property (M-I transition) transferred to an insulating material from a metal among 100 degrees C – 200 degrees C. Near a room temperature, with 10–3 ohm·cm, although specific resistance is small, it is missing from 100 degrees C – 150 degrees C from a room temperature, and it increases gently. It increases rapidly about double figures near 150 degree C (this temperature that increases rapidly is called transition temperature), becomes a peak in 150 degrees C – 200 degrees C, and has the property to fall, at the temperature beyond it.

**[0004]** V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which has such a property Temperature rises with the Joule's heat at the time of an overcurrent flowing, and a system PTC resistor can carry out the \*\* style of the overcurrent according to the resistance buildup using resistance increasing. Therefore, an electrode is joined to this and it is used as a \*\* style component.

**[0005]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> As for the PTC phenomenon of a system PTC resistor, specific resistance increases rapidly by change of the band structure at the time of transition. And since an a-axis expands 1.0% to c axis contracting 0.6% with change of this band structure, it is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The coefficient of thermal expansion of a system PTC resistor serves as a nonlinear change that negative expansion is shown at the time of M-I transition. The situation is shown in drawing 2. An axis of ordinate is coefficient of thermal expansion (dL/L), and an axis of abscissa is temperature.

**[0006]** As an electrode material joined in case it considers as a \*\* style component, molybdenum, copper, etc. with which the coefficient of thermal expansion is alike are used. However, since it is almost linear, coefficients of thermal expansion differ greatly at the time of transition of a PTC resistor, and the thermal expansion of these metals requires big stress for an electrode plane of composition, and deformation of an electrode and when excessive, it may cause exfoliation of an electrode.

**[0007]** Made in order that this invention may solve an above-mentioned trouble, the object is V<sub>2</sub>

O3. It is in easing the stress by the coefficient-of-thermal-expansion difference in the \*\* style component using a system PTC resistor, preventing exfoliation of an electrode etc., and offering the \*\* style component which is excellent in dependability over a long period of time.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is the vanadium system ceramics (V<sub>1-X</sub>A<sub>X</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> because of the above-mentioned technical-problem solution. [A shall be at least one sort of elements chosen from aluminum, chromium, the scandium, or the lanthanoids, shall consist of 0.001<=x<=0.30], and shall have the vanadium-oxide layer which does not contain Element A in the junction end face of a PTC resistor and an electrode in the \*\* style component using the PTC resistor which has a forward resistance temperature characteristic.

[0009] V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which does not contain such a \*\* style component, then Element A Since it does not transfer, change of a coefficient of thermal expansion becomes linear, and a layer is 2 (V<sub>1-X</sub>A<sub>X</sub>)O<sub>3</sub>. The effect of the negative expansion at the time of transition of a system PTC resistor is eased, the stress near the electrode joint is reduced, and exfoliation of an electrode etc. can be prevented.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Next, the gestalt of implementation of this invention is explained based on an example.

[Example 1] drawing 1 is the sectional view of the \*\* style component concerning the example of this invention. The presentation in which 1 is a \*\* style component element in drawing 1, and 1a has a PTC property is 2 (V<sub>0.9965</sub>Cr<sub>0.0035</sub>)O<sub>3</sub>. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> It is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in which it is a system PTC resistor and 1b does not contain Cr. It is a layer. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> The dimension of system PTC resistor 1a is phi12x20mm, and is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The thickness of layer 1b is 1mm. Two is aphi15x5mm molybdenum (Mo) electrode, and is soldered with the Ag-Cu eutectic wax 3 in the \*\* style component element 1. A copper (Cu) electrode is sufficient as 2.

[0011] V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> As for the thickness of layer 1b, for 0.1-2.5mm is good. Because, at less than 0.1mm, it is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is because the PTC property as a \*\* style component will fall if the effectiveness as a relaxation layer which eases a nonlinear thermal expansion of system PTC resistor 1a becomes less enough and makes it thicker than 2.5mm on the other hand. The following procedures are performing the manufacture approach of this \*\* style component.

(1) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Or V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Preferential grinding of what blended powder so that the presentation after baking might become 2 (V<sub>0.9965</sub>Cr<sub>0.0035</sub>)O<sub>3</sub>+Fe5wt% and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe5wt% is carried out with a wet ball mill for 12 hours, respectively, and powder \*\* and \*\* are obtained.  
(2) Carry out pressing, calcinate the Plastic solid at 1550 degrees C in a hydrogen air current for 1 hour, and obtain the \*\* style component element 1; after carrying out the laminating of the above-mentioned powder to metal mold at the order of powder \*\*, powder \*\*, and powder \*\*.  
(3) Through the Ag-Cu eutectic wax 3, solder the Mo electrode 2 by heat treatment for [ 750 degree-Cx ] 5 minutes in a vacuum in the \*\* style component element 1, and consider as a \*\* style component at it.

[0012] Thus, the \*\* style component A and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which were manufactured The energization test result of 500A in the conventional \*\* style component B which does not have a layer is shown in a table 1, and the test result of a thermal cycling test (-50 degrees C <=> 200 degrees C, 20 cycles) is shown in a table 2.

[0013]

[A table 1]

試 料	500 A通電試験による電極の剥離数
本実施例の限流素子A	0個／10個
従来の限流素子B	9個／10個

[0014]

[A table 2]

試 料	熱サイクル試験による電極の剥離数
本実施例の限流素子A	0個／10個
従来の限流素子B	5個／10個

With the conventional \*\* style component B, exfoliation of an electrode was not accepted at all in any of an energization trial and a thermal cycling test to electrode exfoliation having been seen also in the trial [ which ] more than the moiety by the \*\* style component A by this invention so that clearly from tables 1 and 2.

[0015] especially — V2 O3 the layer formed in the end face of system PTC resistor 1a — V2 O3 system PTC resistor 1a — fundamental — V2 O3 of the same ingredient \*\* — having carried out — V2 O3 The bond strength with system PTC resistor 1a became firm. Moreover, since an excessive process is not needed for baking etc. but it ends with once, manufacture is [ that what is necessary is just to change a powdered preparation ratio and to carry out the laminating of the powder to the shape of a layer ] also easy, as stated previously.

[0016]

[Effect of the Invention] V2 O3 which does not have Element A in the end face of a 2 (V1-X AX) O3 PTC resistor according to this invention as explained above By forming a layer The stress by the coefficient-of-thermal-expansion difference at the time of transition of a PTC resistor can be eased, exfoliation of the electrode by the repeat of the rapid transition and transition by energization heating etc. can be prevented, and it can consider as the \*\* style component which dependability is remarkable over a long period of time, and improved.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] The sectional view showing the \*\* style component of this invention example

[Drawing 2] V2 O3 Temperature profile of the coefficient of thermal expansion of a system PTC resistor

**[Description of Notations]**

- 1 \*\* Style Component Element
- 1a V2 O3 System PTC resistor
- 1b V2 O3 Layer
- 2 Mo Electrode
- 3 Ag-Cu Eutectic Wax

---

[Translation done.]

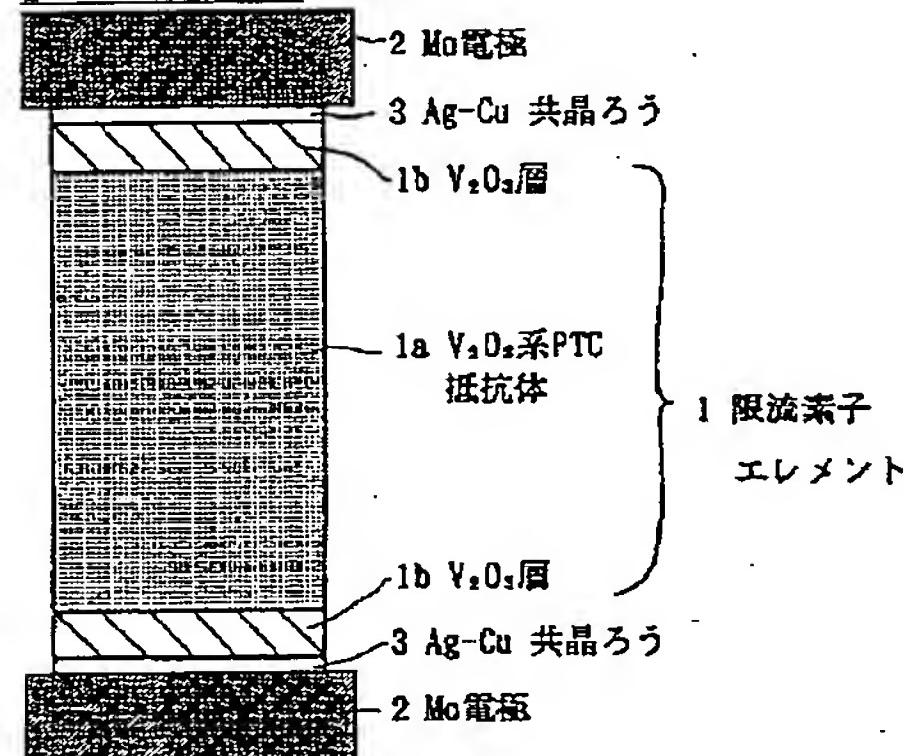
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

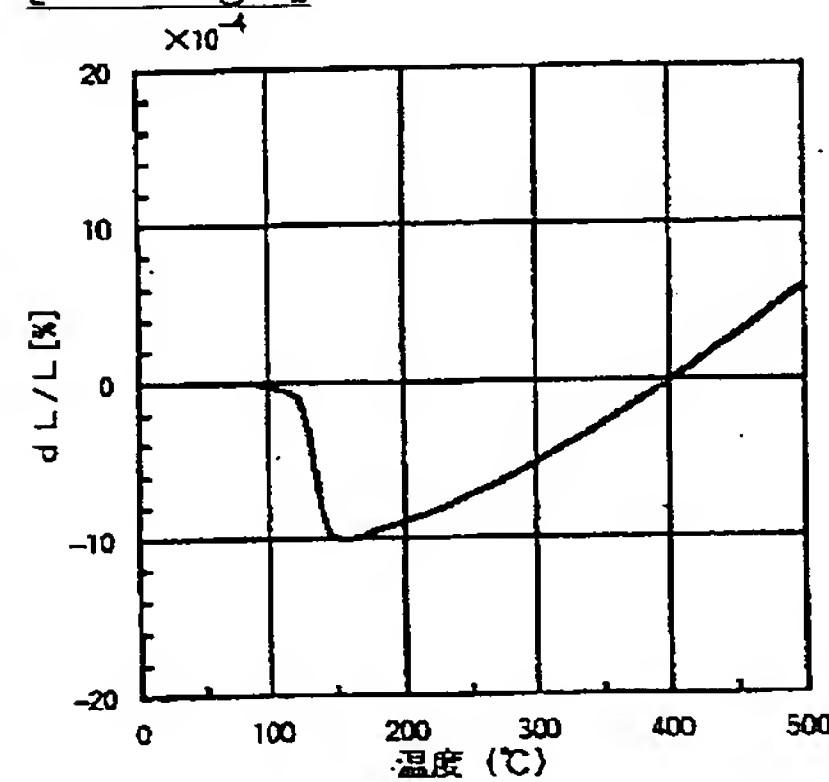
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]